



Attorney Docket 02/047ART

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant)	Bernhard Jahn et al
Application No.)	10/646,113
Filed)	22 August 2003
Title)	TEXTILE FABRIC AND YARN COMPOSED OF SYNTHETIC FIBERS, PREPARATION THEREOF AND USE THEREOF
Examiner)	Lynda Salvatore
Art Unit)	1771

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450 USA

Declaration under 37 CFR § 132 of Dr. Jürgen Plate

1. I, Dr. Jürgen Plate, a German citizen, am a "Patentanwalt" (Patent Attorney) and practice under the laws of Germany and the European Patent Office. I am well versed in the patent laws of Germany, the European Patent Office and to a lesser degree the U.S. Patent Office. I'm fluent in German and English.
2. I am informed that the examiner in charge of U.S. patent application 10/646,113 has rejected claims 16-19, 30 and 31 under 35 U.S.C. § 103(a) on the basis of U.S. Patent 4,020,223 to Dixon et al. and U.S. Patent 5,397,629 to Jahn (Jahn-US).

3. I am also informed that the examiner issued a final rejection in this application on March 17, 2006, in which the examiner made reference to column 5, 29-37 of Jahn for the proposition that Jahn-US teaches "formulating the fluoropolymer coating composition free [of] isocyanate groups." Final rejection, page 2.

4. The passage at column 5, lines 29-37 of Jahn-US reads as follows:

It is also possible to prepare fluoropolymer coatings on organic synthetic fibers by using the fluoropolymer formulation according to the invention only to prepare the basecoat and to use for the basecoat or basecoats a normal aqueous fluoropolymer dispersion or paste which is free of isocyanato-containing organic compounds but which, of course, may contain further additives, for example dispersants, wetting agents, pigments, flame-proofing agents or other filling and auxiliary substances.

5. A reading of Jahn-US reveals that in section [30], Foreign Application Priority Data, of the cover page, the document DE 3803226, filed February 4, 1988, (Jahn-DE) (Exhibit A), is listed.

6. I have reviewed a copy of Jahn-DE (DE-A 38 03 226) and find that the portion of Jahn-DE that corresponds to Jahn-US, col.5, lines 29-37, reads as follows:

For the manufacture of fluoropolymer coatings on organic synthetic fibres it is also possible to use the fluoropolymer composition according to the invention exclusively for the manufacture of the base coating and to prepare the top-coating or top-coatings with a standard aqueous fluoropolymer dispersion or fluoropolymer paste which is free from isocyanate-group-containing organic compounds, but which, of course, may contain further additives, such as dispersion agents, wetting agents, pigments, flame retardants or other filling and auxiliary substances.

7. It appears that the passage of Jahn-DE that states "prepare the top-coating or top-coatings with a standard aqueous fluoropolymer dispersion or fluoropolymer paste which is free from ..." was mistranslated when Jahn-US was prepared to read "to use for the basecoat or basecoats a normal aqueous fluoropolymer dispersion or paste which is free..."

8. I hereby declare that all statements made in this instrument of my knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or by imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any subsequent patent, and related applications or patents issuing therefrom.

Dated 05/02/2006

Name Jürgen Plate

Dr. Jürgen Plate

Wiesbaden, Germany

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Fluorpolymerenzubereitung und ihre Herstellung, die es gestattet, auf Textilmaterialien aus organischen Synthesefasern fest haftende Fluorpolymerüberzüge zu erzeugen.

Aus der europäischen Patentanmeldung 02 24 262 ist es bekannt, flächenförmige Textilmaterialien auf beiden Seiten mit einem Polyvinylfluoridüberzug zu kaschieren. Bei diesem bekannten Verfahren wird eine Lösung des Polymeren in einem organischen Lösungsmittel auf einem Transportband zu einer dünnen Schicht ausgegossen, die durch Wärmezufuhr zum Vergelen gebracht wird. Die Gelschicht wird dann auf die Oberfläche des zu kaschierenden Textilmaterials aufgepreßt. Bei diesem Verfahren ist der Fluorpolymerüberzug nur oberflächlich auf dem Textilmaterial fixiert und es tritt praktisch keine Imprägnierung der Einzelfilamente mit dem Fluorpolymeren auf.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 33 01 270 ist ein Verfahren bekannt zum Ummanteln von Faser- bzw. Filamentgarnen mit einem fluorhaltigen Polymeren. Bei diesem aufwendigen Verfahren wird das zu ummantelnde Filament durch eine zentrale Bohrung in einer Ringspinnndüse gezogen, während gleichzeitig aus der Ringspinnndüse ein Fluorpolymerenschlauch extrudiert wird. Der extrudierte Schlauch umgibt daher das aus der zentralen Bohrung ausgezogene Filament als ein lose aufsitzen der Mantel. Eine feste Bindung zwischen dem Fluorpolymerenschlauch und dem davon ummantelten Filament tritt nicht ein.

Es ist auch bekannt, zur Herstellung von Planen, Traglufthallen, flexiblen Behältern und ähnlichen Produkten textile Flächengebilde, meist Gewebe, vorzugsweise solche aus synthetischen organischen Fasern oder Filamenten mit Polymermassen, meist mit Polyvinylchlorid (PVC) zu beschichten. Diese Beschichtung erfolgt durch Imprägnieren der Textilmaterialien in Suspensionen des Polyvinylchlorids in organischen Flüssigkeiten. Hierbei werden auch die Einzelfilamente des Textilmaterials von dem Polyvinylchloridüberzug eingehüllt. Um eine ausreichende Haftung zwischen dem Polyvinylchloridüberzug und den Synthesefasern zu erreichen, erfolgt die Beschichtung in zwei Stufen: als Haftstrich wird zuerst eine Mischung einer PVC-Paste oder -Suspension mit einem Haftvermittler aufgetragen und anschließend erfolgt der Deckstrich mit einer reinen PVC-Zubereitung. Die für dieses Verfahren geeigneten Haftvermittler sind bekannt. Meistens werden Zweikomponenten-Haftmittel eingesetzt, bestehend aus einer mehrere Hydroxylgruppen aufweisenden organischen Substanz, vorzugsweise einem hydroxylgruppenhaltigen Polyester und einer mehrere Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Substanz.

Es ist auch bereits bekannt, Materialien wie Fäden oder Flächengebilde aus organischen Synthesefasern mit Fluorpolymeren zu beschichten, um ihren Oberflächen besonders vorteilhafte Eigenschaften, wie z.B. geringen Reibungskoeffizient, hohe chemische Beständigkeit und schmutzabweisende Wirkung zu verleihen. Hierzu werden die Synthesefasermaterialien mit handelsüblichen wäßrigen Dispersionen von Fluorpolymeren imprägniert oder eingestrichen und der erhaltene Polymerauftrag durch eine Hitzebehandlung fixiert.

Um jedoch Verbundmaterialien aus Synthesefasern mit Fluorpolymeren einem weiten Anwendungsfeld zugänglich zu machen, wie z.B. der Herstellung von Mem-

branen für textiles Bauen, flexible Behälter, Transportbänder, Gewebeschläuche und dergleichen, ist eine ausreichende Haftfestigkeit des Fluorpolymers auf der Synthesefaser eine unabdingbare Voraussetzung. Unter Haftfestigkeit ist dabei der Trennwiderstand von Träger und Beschichtung eines 5 cm breiten Streifens zu verstehen, wie er in Anlehnung an DIN 53 530 bestimmt wird. Eine ausreichende Gebrauchstüchtigkeit des Verbundes ist dann gewährleistet, wenn je nach geplanter Anwendung Haftwerte von 10 bis 15 daN/5 cm erreicht werden.

Die Erzeugung von festhaftenden Fluorpolymerüberzügen auf Synthesefasermaterialien bereitet jedoch noch weit größere Schwierigkeiten als die Erzeugung von Polyvinylchloridüberzügen. Es zeigt sich nämlich, daß Fluorpolymere gegenüber Synthesefasern, wie z.B. Polyesterfasern, Polyamidfasern oder Aramidfasern weit inerte sind als Polyvinylchlorid, d.h. daß sie sehr wenig Neigung zeigen, mit den Synthesefaseroberflächen haltbare physikalische oder chemische Bindungen einzugehen. Hinzu kommt, daß Fluorpolymere, die von ihren physikalischen Daten her als Überzugsmittel für Synthesefasern in Betracht kommen könnten, in der Regel in Form wäßriger Dispersionen oder Pasten in den Handel kommen. Es gelingt daher nicht, unter Verwendung dieser bekannten Fluorpolymeren-Dispersionen oder -Pasten, Überzüge mit einer für alle oben genannten technischen Einsatzgebiete ausreichenden Haftfestigkeit auf Synthesefasermaterialien herzustellen.

Es gelingt auch nicht, eine nennenswerte Haftungsverbesserung der Fluorpolymerenüberzüge durch Einsatz der bei der Herstellung von PVC-Überzügen mit Erfolg verwendeten Ein- oder Zweikomponenten-Haftvermittler zu erreichen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich sehr gut haftende Fluorpolymerbeschichtungen auf Synthesefasern herstellen lassen, wenn zumindest die erste Imprägnierung oder der erste Aufstrich (Haftstrich) mit einer Fluorpolymerzubereitung erfolgt, die anstelle herkömmlicher Haftvermittler lediglich eine mehrere Isocyanatgruppen aufweisende organische Verbindung enthält.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine wäßrige Fluorpolymerzubereitung enthaltend in feiner Verteilung 15 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% eines Fluorpolymers, 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% einer mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4 Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% Hilfs- oder Zusatzstoffe.

Die Fluorpolymeren der erfindungsgemäßen Zubereitung enthalten mindestens 40% Tetrafluorethylen-Baugruppen und bis zu 60% Baugruppen, die sich von anderen, mit Tetrafluorethylen copolymerisierbaren, ungesättigten, fluorhaltigen Monomeren ableiten. Zweckmäßigerweise wählt man Menge und Art der mit dem Tetrafluorethylen copolymerisierten fluorhaltigen Monomeren so, daß das Copolymerisat die gewünschten mechanischen Daten, wie Festigkeit, Flexibilität, Elastizität, niedrige Gleitreibung usw. sowie gute chemische Resistenz aufweist. Insbesondere sollte die Zusammensetzung so gewählt werden, daß das Fluorpolymer in Wasser gut dispergierbar ist und auch langzeitbeständige Dispersionen ergibt. Bevorzugt sind dabei solche Fluorpolymeren, deren Schmelzpunkt unterhalb des Schmelzpunktes der mit der Zubereitung auszurüstenden Synthesefasern liegt. Insbesondere sind hier solche Fluorpolymeren von Vorteil, deren Schmelzpunkt 5 bis

50°, vorzugsweise 20 bis 40°C unter dem Schmelzpunkt der auszurüstenden Synthesefasern liegt.

Gut geeignet im Sinne der obigen Spezifikationen sind Tetrafluorethylencopolymerisate, die bis zu 60% Baugruppen enthalten, die sich von Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid ableiten. Ein zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fluorpolymerzubereitung, besonders geeignetes Fluorpolymer enthält 40 bis 60 Gew.-% Tetrafluorethylenbaugruppen, 10 bis 30 Gew.-% Hexafluorpropylenbaugruppen und 20 bis 40 Gew.-% Vinylidenfluoridbaugruppen.

Die Herstellung derartiger Fluorpolymeren ist bekannt und zahlreiche Vertreter dieser Verbindungsklasse sind im Handel. Besonders gut geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fluorpolymerzubereitung und zur Erzeugung von festhaftenden Fluorpolymerüberzügen auf Synthesefasern sind die von der Hoechst AG in den Handel gebrachten^(R) Hostaflon TFB-Typen.

Organische Verbindungen mit mehreren Isocyanatgruppen, die in die erfindungsgemäßen Fluorpolymerzubereitungen als Haftvermittler eingearbeitet werden können, sind in großer Zahl bekannt und zahlreiche Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Handelsware. Eine Reihe technisch wichtiger und auch für den erfindungsgemäßen Einsatz geeigneter Tri- und Polyisocyanate kann beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 13, Seite 355, Bd. 15, Seite 634 sowie Bd. 19, Seite 303 und 304 entnommen werden. Selbstverständlich sind darüberhinaus auch andere, in wäßrigen Systemen dispergierbare und hinreichend stabile Di- und Polyisocyanate für den Einsatz in der erfindungsgemäßen Fluorpolymerzubereitungen geeignet. Bevorzugte Di- und Polyisocyanate sind beispielsweise die Isomeren 2,4-Diisocyanato-toluole und ihre Mischungen, 1,5-Diisocyanato-naphthalin, Diisocyanatodiphenylmethan und seine technischen Isomerenmischungen, dimerisiertes und trimerisiertes Diisocyanato-toluol, Addukte von Diisocyanato-toluol mit Trimethylolpropan und Tris-(isocyanatohexyl)-biuret. Besonders bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Fluorpolymerzubereitungen sind die genannten Derivate des Diisocyanato-toluols, insbesondere sein Dimerisationsprodukt, welches von der Firma Bayer AG unter dem Namen^(R) Desmodur TT in den Handel gebracht wird.

Als Zusatzstoffe können in den erfindungsgemäßen Fluorpolymerzubereitungen verschiedene Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sein. Als solche kommen insbesondere grenzflächenaktive Mittel (Tenside) in Betracht, die als Netzmittel bei der Herstellung der Zubereitungen und bei ihrer Applikation dienen können und Dispergiermittel die die Herstellung der Feinverteilung von Fluorpolymeren und cyanatgruppenhaltigen Verbindungen in der wäßrigen Phase erleichtern bzw. ermöglichen und die die Dispersionsstabilität erhöhen. Auch derartige grenzflächenaktive Mittel sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben worden.

Wir verweisen z.B. auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 22, Seite 455 ff. insbesondere Seiten 466 und 488 sowie Band 23, Seite 120. Beispielsweise können anionische, kationische oder amphotere Tenside eingesetzt werden, vorzugsweise aber nichtionische, die sich von Oxethylaten, endständig blockierten Oxethylaten, Fettsäureestern und Polyhydroxyverbindungen ableiten. In Betracht zu ziehen sind auch Tenside auf Silikonbasis oder Fluortenside. Soll eine erfindungsgemäße Fluorpolymerenzubereitung mit relativ niedriger Fluorpolymerenkonzentration und

entsprechend niedriger Viskosität eingesetzt werden, so kann es zweckmäßig erscheinen, als Hilfs- und Zusatzstoff auch ein Verdickungs- oder Antimigrationsmittel zuzusetzen, wie z.B. Mittel aus der Gruppe der carboxymethylierten Polysaccharide, Xanthane oder Alginat, der Stärke- oder Zelloxosederivate, der Acrylatcopolymerisate oder des Polyvinylalkohols. Auch anorganische Verdickungsmittel in geringer Konzentration wie pyrogene Kieselsäure oder Bentonite können der erfindungsgemäßen Fluorpolymerenzubereitung einverleibt werden.

Für spezielle Anwendungszwecke, insbesondere für den Deckstrich, können auch Gemische der erfindungsgemäßen Zubereitungen mit anwendungsspezifischen Mischungskomponenten zum Einsatz kommen. Solche Mischungskomponenten sind z.B. Pigmente, Füllstoffe, flammhemmende Mittel und Modifizierungsmittel, die die Eigenschaften des Fluorpolymerüberzugs modifizieren können, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel oder die Oberflächeneigenschaften modifizierende Mittel. Diese können den erfindungsgemäßen Zubereitungen in einer Gesamtmenge bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% einverleibt werden. Es ist jedoch zweckmäßig, diese zweite Gruppe von Zusatzstoffen in erfindungsgemäßen Zubereitungen, die für den ersten Strich (den Haftstrich) eingesetzt werden sollen, nicht zu verwenden.

Es ist selbstverständlich zweckmäßig und besonders bevorzugt, die Menge der Hilfs- oder Zusatzstoffe in den erfindungsgemäßen Fluorpolymerzubereitungen so zu wählen, daß der durch diese Zusätze beabsichtigte Effekt in optimalem Maß erzielt wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Fluorpolymerenzubereitung erfolgt in an sich bekannter Weise indem man zur Herstellung von 100 Gewichtsteilen der Zubereitung 15 bis 75 Gewichtsteile des Fluorpolymeren, 0,5 bis 10 Gewichtsteile der mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsteile weitere Hilfs- oder Zusatzstoffe in feiner Verteilung mit der diese Bestandteile auf 100 Gewichtsteile ergänzenden Menge Wasser in einem geeigneten Mischaggregat homogenisiert. Wird dabei von festen Fluorpolymeren ausgegangen, so sind diese zuvor in möglichst feine Verteilung zu überführen und anschließend in der erforderlichen Wassermenge, falls notwendig unter Zusatz einer ausreichenden Menge von Dispergierhilfsmitteln und/oder Netzmitteln, unter kräftigem Rühren oder Kneten in eine gleichmäßige Dispersion oder Paste zu überführen. Gleichzeitig oder anschließend wird die erforderliche Menge der ausgewählten, mehrere Cyanatgruppen enthaltenden organischen Verbindung zugefügt.

Die Mischoperation wird zweckmäßigerweise bei Normaltemperatur oder nur mäßig erhöhter Temperatur durchgeführt. Weitere Zusatz- oder Hilfsstoffe können den Mischungsansätzen von Anfang an zugesetzt werden oder sie können nach Erhalt einer stabilen Fluorpolymeren-Dispersion bzw. -Paste in diese eingearbeitet werden.

Zweckmäßig erfolgt ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Fluorpolymerzubereitungen in der Weise daß man in eine wäßrige Fluorpolymersuspension oder Fluorpolymerpaste die gegebenenfalls weitere Hilfs- oder Zusatzstoffe enthält, 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Endgewicht der Mischung der mindestens zwei Isocyanatgruppen enthaltenden organischen Substanz in feiner Verteilung einarbeitet und homogenisiert. Wäßrige Fluorpolymersuspensionen oder -pasten,

die sich zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen gut eignen sind z.B. die handelsüblichen, bereits oben erwähnten^(R) Hostaflon TFB-Typen.

Textilmaterialien im Sinne dieser Erfindung können ein- oder zweidimensional sein, d.h. es sind Fäden oder auch flächenförmige Gebilde wie z.B. Gewebe, Gewirke, Gelege oder Vliese unterschiedlicher Stärke, aber auch Schichtstoffe gleicher oder verschiedener solcher Flächengebilde, eventuell in Kombination mit anderen Rohstoffen.

Die Filamente oder Fasern der zu beschichtenden Textilmaterialien können gefärbt oder ungefärbt, glatt oder texturiert sein. Eine Migration handelsüblicher Textilfarbstoffe aus den Synthefasern in der Fluorpolymerüberzug ist nicht festzustellen.

Die erfindungsgemäße Fluorpolymerenzubereitung kann prinzipiell in einem Arbeitsgang auf das zu beschichtende Synthefasermaterial aufgebracht werden. Zur Herstellung stärkerer Fluorpolymerschichten wird die erfindungsgemäße Fluorpolymerenzubereitung zweckmäßigerweise in mehreren Arbeitsgängen aufgebracht, wobei je nach der gewählten Zusammensetzung der Zubereitung und der damit zusammenhängenden Konsistenz eine Imprägnierung durch Tauchen oder Pflatschen oder aber ein Pastenauftrag, z.B. durch Aufrollen oder Aufwalzen ausgeführt werden kann. Bei dieser zweckmäßigen Applikation der erfindungsgemäßen Zubereitung ist es besonders vorteilhaft, den ersten Auftrag, d.h. die Herstellung des sogenannten Haftstrichs mit einer erfindungsgemäßen Fluorpolymerenzubereitung auszuführen, die außer der mehrere Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung keine oder nur wenig sonstige Zusätze, insbesondere keine Feststoffzusätze, wie z.B. Pigmente oder flammhemmende Zusätze enthält.

Es ist auch möglich zur Herstellung von Fluorpolymerüberzügen auf organischen Synthefasern die erfindungsgemäße Fluorpolymerenzubereitung ausschließlich zur Herstellung des Haftstrichs einzusetzen und den Deckstrich oder die Deckstriche mit einer normalen wäßrigen Fluorpolymerdispersion oder -paste, die frei ist von isocyanatgruppenhaltigen organischen Verbindungen, die jedoch selbstverständlich weitere Zusätze, wie z.B. Dispergiemittel, Netzmittel, Pigmente, Flammschutzmittel oder andere Füll- und Hilfsstoffe enthalten kann, auszuführen.

Wie oben bereits gesagt ist es auch möglich, die Fluorpolymerenausrüstung unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Fluorpolymerenzubereitung in einem einzigen Arbeitsgang, beispielsweise durch Imprägnieren, auszuführen, was insbesondere bei der Applikation auf Fäden aus synthetischen Filamenten oder Fasern von Vorteil ist. Bei der Applikation der erfindungsgemäßen Fluorpolymerenzubereitung wird in der Regel nach jedem Auftrag durch Imprägnierung oder Aufstrich eine Wärmebehandlung des Materials zur Trocknung des Auftrags und zur Fixierung des frisch aufgetragenen Fluorpolymeren auf der Unterlage ausgeführt.

Die nach den oben angegebenen Applikationsmethoden aufgetragenen Fluorpolymerüberzüge weisen eine gute Haftfestigkeit von mindestens 10 daN/5 cm, bei Einsatz bevorzugter erfindungsgemäßer Zubereitungen in der Regel mehr als 20 daN/5 cm auf. Die Haftfestigkeit des Fluorpolymeren auf der Synthefaser kann gesteuert werden durch die Menge der zugesetzten, zwei oder mehrere Isocyanatgruppen enthaltenden organischen Verbindung. Weiterhin läßt sich die Haftfestigkeit durch die Temperatur und die Zeit der nach dem

Auftragen der erfindungsgemäßen Zubereitung durchgeführten Hitzebehandlung beeinflussen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die mit der erfindungsgemäßen fluorpolymeren Zubereitung beschichteten textilen Flächengebilde, wie z.B. Geweben, Gewirken, Gelegen oder Vliesstoffen aus Synthefasern, vorzugsweise Polyester, Polyamid oder Aramidfasern insbesondere Polyesterfasern. Als textile Flächengebilde im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch Schichtstoffe gleicher oder verschiedener Flächengebilde eventuell auch in Mischung mit anderen Rohstoffen anzusehen. Die beschichteten Flächengebilde zeichnen sich dadurch aus, daß sie zumindest in der unmittelbar an die Faseroberfläche angrenzenden Fluorpolymerenschicht einen oder mehrere haftvermittelnde Bestandteile aufweisen, die sich von einer mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung ableiten. Ferner zeichnen sich die erfindungsgemäßen fluorpolymerbeschichteten Textilmaterialien aus Synthefasern dadurch aus, daß die Beschichtung eine Haftfestigkeit, gemessen in Anlehnung an DIN 53 530, von mindestens 10 daN/5 cm beträgt. Aufgrund der hohen mechanischen Festigkeitseigenschaften der Polyester-, Polyamid- oder Aramidfasern weisen die erfindungsgemäß fluorpolymerbeschichteten Materialien auch ausgezeichnete mechanische Festigkeitswerte auf, die den Bereich ihrer technischen Einsatzmöglichkeiten sehr stark ausweiten.

Außerdem zeigen die beschichteten Materialien geringe Reibungskoeffizienten, hohe chemische Beständigkeit und sie sind schmutzabweisend.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die mit der erfindungsgemäßen Fluorpolymerenzubereitung beschichteten Fäden aus Synthefasern. Unter Fäden sind hierbei zu verstehen Monofile, multifile Garne, oder auch Spinnfasergarne. Als Fasermaterial kommen auch hier insbesondere Polyester-, Polyamid- oder Aramidsynthefasern in Betracht, vorzugsweise Polyesterfasern. Die so erhaltenen fluorpolymerbeschichteten Garne weisen neben den für die Synthefasern charakteristischen hohen mechanischen Festigkeitswerten eine besonders gleitfähige, chemikalienbeständige und schmutzabweisende Oberfläche auf.

Besonders wertvoll erweisen sich erfindungsgemäße Fluorpolymerzubereitungen zum Bonden von Nähgarn. Hierunter ist die flexible Verbindung der Einzelfilamente des Garns durch die Fluorpolymerbeschichtung zu verstehen. Die so hergestellten, gebondeten Nähgarne weisen eine besonders hohe Festigkeit und hervorragende nähtechnische Eigenschaften auf. Besonders vorteilhaft wirkt sich hierbei aus, daß der überaus inerte Fluorpolymerüberzug seine bondierende Wirkung weder durch Färbung noch durch das Aufbringen von Nähavagen einbüßt.

Die erfindungsgemäßen beschichteten Fäden und das gebondete Nähgarn zeichnen sich ebenfalls dadurch aus, daß sie zumindest in der unmittelbar an die Faseroberfläche angrenzenden Fluorpolymerenschicht einen oder mehrere haftvermittelnde Bestandteile aufweisen, die sich von einer mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung ableiten und daß die Fluorpolymerenbeschichtung eine solche Haftfestigkeit aufweist, daß durch mechanische Beanspruchung wie sie bei der Weiterverarbeitung der Fäden oder dem bestimmungsgemäßen Gebrauch des Nähgarns, wie z.B. beim Umspulen, Verweben oder Verwirken oder beim Nähvorgang auftreten, kein Ablösen der Fluorpolymerenbeschichtung verursacht wird.

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Herstellung einer erfindungsgemäßen Fluorpolymerenzubereitung und ihre Applikation auf Garn und flächenförmigen Textilmaterialien.

Beispiel 1

500 g einer handelsüblichen, 50 gew.-%igen wäßrigen Paste eines Fluor-Copolymerisats aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinyl-difluorid (^(R) Hostaflon TFB X 7900 der Hoechst AG) enthaltend 2 Gew.-% eines Verdickers auf Basis eines Acrylatpolymerisats und 15 g feinstpulverisiertes 1,3-Bis-(4-methyl-3-isocyanatophenyl)-1,3-diazacyclobutan-2,4-dion (z.B. Desmodur TT der Bayer AG) werden in einem Knetter 15 Minuten bei 20–25°C geknetet und abgefüllt. Man erhält so eine pastenförmige Fluorpolymerzubereitung, die sich ausgezeichnet zur Beschichtung von Textilmaterialien (Garn oder flächenförmigem Material) aus Synthesefasern eignet. Sie enthält 48,5 Gew.-% Fluorpolymer, 2,9 Gew.-% der Di-isocyanato-Verbindung und 1,9 Gew.-% Verdicker. Die Zubereitung kann auch mit gutem Erfolg als Grundstrich bei der Beschichtung der Textilmaterialien eingesetzt werden, auf den dann gut haftende Fluorpolymerdeckstriche mit handelsüblichen Fluorpolymerpasten oder -Dispersionen aufgebracht werden können.

Beispiel 2

In 315 ml entsalztes Wasser werden bei 40°C 10 g eines Netz- und Dispergiermittels auf Basis eines oxäthylierten Alkylphenols unter kräftigem Rühren gelöst. Anschließend werden unter Rühren 175 g eines fein gemahlene Fluor-Copolymerisats aus 55 Gew.-% Tetrafluorethylen, 15 Gew.-% Hexafluorpropylen und 30 Gew.-% Vinylidenfluorid langsam eingetragen. Man rührt noch bis zur vollständigen Homogenisierung der Dispersion weiter und füllt sie dann ab. Die erhaltene 35 gew.-%ige wäßrige Fluorpolymeren-Zubereitung eignet sich hervorragend zur Tauchimprägnierung und Beschichtung von flächenförmigen Textilmaterialien und insbesondere von Garnen aus Synthesefasern.

Beispiel 3

Beschichtung eines Polyestergewebes

Ein Polyestergewebe 220 g/m², 9/9 Fd/cm, 1100 dtex wird zunächst mit folgendem Haftstrich versehen:

Eine Fluorpolymer-Paste gemäß Beispiel 1 wird im Streichverfahren mittels Luftrakel oder Gummituchrakel in einer Auftragsmenge von jeweils 60–80 g/m² auf beide Gewebeseiten aufgebracht.

Das Material wird sodann 2 Minuten bei 210°C gesintert. Der Deckstrich erfolgt mit einer (^(R)Hostaflon TFB X 7900 Paste (wäßrige Fluorpolymerenpaste) 50%ig, die nach Wunsch noch pigmentiert oder flammhemmend ausgerüstet sein kann (z.B. durch Zusatz von 5% TiO₂ und/oder 10% Sb₂O₃ bezogen auf festes Fluorpolymer). Diese Rezeptur wird im Streichverfahren mit Stahlwalzenrakel oder Gummituchrakel in mehreren Strichen aufgebracht (z.B. Vorderseite 6, Rückseite 4 Striche) wobei nach jedem Strich eine Zwischentrocknung 2 Minuten bei 210°C erfolgt.

Insgesamt beträgt die Auftragsmenge auf der Gewebevorderseite 300 g/m² und auf der Rückseite 160 g/m².

Nach dem Aufbringen des letzten Strichs erfolgt die

Aussinterung bei 210°C mit einer Verweilzeit von 10 Minuten. Anschließend wird die Oberfläche der Vorderseite mittels Kalander geprägt.

Die erreichte Haftfestigkeit beträgt 20,7 daN/5 cm.

- 5 Setzt man in diesem Beispiel eine Fluorpolymerpaste ein, die keine Dicyanatoverbindung enthält, die jedoch im übrigen die Zusammensetzung der in Beispiel 1 hergestellten Paste aufweist und arbeitet exakt unter den oben angegebenen Applikationsbedingungen, so mißt man an dem beschichteten Gewebe eine Haftfestigkeit von 9,1 daN/5 cm auf der Vorderseite und 6,9 daN/5 cm auf der Rückseite.

Beispiel 4

15 Gewebe: wie Beispiel 3.

Haftstrich: wie Beispiel Nr. 3, wobei der Haftstrich bei 210°C mit einer Verweilzeit von 10 Minuten ausgesintert wird.

- 20 Deckbeschichtung: wie bei Beispiel 3.

Erreichte Haftfestigkeit: 30,2 daN/5 cm.

Beispiel 5

- 25 Gewebe: wie Beispiel 3.

Haftstrich: wie bei Beispiel Nr. 4.

Deckbeschichtung: Rezeptur: Hostaflon TFB X 7100 Schmelzgranulat + 5% TiO₂ + 10% Sb₂O₃ + 1% Hoechst Wachs OP.

- 30 Applikationsverfahren: Walzenschmelzanlage.

Auftragsmenge: Vorderseite 300 g/m², Rückseite 160 g/m².

Verarbeitungsbedingungen:

Walzentemperaturen: 205°C,

- 35 Vorwärmwalze: 150°C, IR-Strahler: 90%,

Maschinengeschwindigkeit: 3 m/Minute,

Gummiwalzendruck: 7 bar,

Filmgewicht: Vorderseite 300 g/m², Rückseite 160 g/m².

Erreichte Haftfestigkeit: 21,5 daN/5 cm.

Beispiel 6

Bondierung eines Nähfadens

- 45 Ein schwarz gefärbtes Fadenmaterial dtex 266 f 64 × 3 aus Polyethylenterephthalat wird in einer Zubereitung gemäß Beispiel 2 durch Tauchen auf eine Auftragsmenge von 15–20 Gew.-% (Trockenauftrag bezogen auf Fadengewicht) imprägniert.

- 50 Der imprägnierte Faden wird anschließend mindestens 60 sec lang in einem auf 220°C erhitzten Ofen warm behandelt. Der erhaltene Nähfaden zeigt keine Nuancenveränderung und keine Migration des Farbstoffs in die Bondierung. Er erbringt sehr gute Nähergebnisse auch bei hoher Beanspruchung z.B. auf Industriennähmaschinen. Weder beim Umspulen noch beim Nähen zeigt sich ein Abrieb und auch nach längerer Lagerzeit auf der Spule erfolgt kein Verkleben der Fadenlagen.

- 60 In analoger Weise kann die oben beschriebene Tauchimprägnierung auch mit einer handelsüblichen 35%igen Fluorpolymeren-Dispersion (^(R) Hostaflon TFB X 7100 der Hoechst AG) erfolgen, in die zuvor 1,5 Gew.-% 1,3-Bis-(4-methyl-3-isocyanato-phenyl)-1,3-diazacyclobutan-2,4-dion (z.B. (^(R) Desmodur TT der Bayer AG) homogen eingearbeitet worden ist.

Zur Qualitätsprüfung wird der hergestellte Nähfaden einem harten Nähtest unterworfen, wie er in der DE-OS

34 31 834 beschrieben ist.

Der Faden wird dabei unter folgenden Bedingungen vernäht:

Industrienähmaschine Pfaff 363, Stichlänge 1 mm, Zickzack-Naht 8 mm Breite, 3250 Hübe/Minute, 200 cN Vorspannung, 4 Lagen Baumwollkörper. Der erfindungsgemäß bondierte Faden erlaubt dabei im Mittel über 4000 Stiche ohne Fadenriß, ein unbondierter Faden gestattet im Mittel nur ca. 300 Stiche.

Patentansprüche

1. Wäßrige Fluorpolymerzubereitungen enthaltend in feiner Verteilung 15 bis 75 Gew.-% eines Fluorpolymers, 0,5 bis 10 Gew.-% einer mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 20% Hilfs- oder Zusatzstoffe.
2. Wäßrige Fluorpolymerzubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorpolymer mindestens 40 Gew.-% Tetrafluorethylen-Baugruppen aufweist.
3. Wäßrige Fluorpolymerzubereitung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorpolymer 40 bis 60 Gew.-% Tetrafluorethylenbaugruppen, 10 bis 30 Gew.-% Hexafluorpropylenbaugruppen und 20 bis 40 Gew.-% Vinylidenfluoridbaugruppen aufweist.
4. Wäßrige Fluorpolymerzubereitung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisende organische Substanz 2 bis 4 Isocyanatgruppen enthält.
5. Wäßrige Fluorpolymerzubereitung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisende organische Verbindung ein Derivat des Di-isocyanato-toluols oder ein Tris(isocyanatoalkyl)-biuret ist.
6. Wäßrige Fluorpolymerzubereitung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisende organische Verbindung das Dimerisationsprodukt oder das Trimerisationsprodukt des 2,4-Di-isocyanato-toluols ist.
7. Wäßrige Fluorpolymerzubereitung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfs- oder Zusatzstoffe, Netzmittel, Dispergiermittel und/oder Stabilisatoren enthält.
8. Deckstrichgemisch bestehend auf einer wäßrigen Fluorpolymerzubereitung gemäß Anspruch 1 und bis zu 25 Gew.-% anwendungsspezifischer Mischungskomponenten.
9. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Fluorpolymerzubereitung des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von 100 Gewichtsteilen der Zubereitung 15 bis 75 Gewichtsteile des Fluorpolymeren, 0,5 bis 10 Gewichtsteile der mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsteile weitere Hilfs- oder Zusatzstoffe in feiner Verteilung mit der diese Bestandteile auf 100 Gewichtsteile ergänzenden Menge Wasser in einem geeigneten Mischaggregat homogenisiert.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine wäßrige Fluorpolymersu-

suspension oder Fluorpolymerpaste die gegebenenfalls weitere Hilfs- oder Zusatzstoffe enthält, 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Endgewicht der Mischung der mindestens zwei Isocyanatgruppen enthaltenden organischen Substanz in feiner Verteilung einarbeitet und homogenisiert.

11. Verwendung der wäßrigen Fluorpolymerenzubereitung des Anspruchs 1 zum Beschichten von Garn und textilen Flächengebilden aus gefärbten oder ungefärbten, glatten oder texturierten synthetischen Filamenten oder Fasern.

12. Verwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Garn oder textiles Flächengebilde aus Polyesterfasern beschichtet wird.

13. Verwendung der wäßrigen fluorpolymeren Zubereitung des Anspruchs 1 zum Bondieren von Nähgarn.

14. Mit Fluorpolymeren beschichtetes textiles Flächengebilde aus Synthefasern, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die unmittelbar an die Faseroberfläche angrenzende Fluorpolymerenschicht einen oder mehrere haftvermittelnde Bestandteile aufweist, die sich von einer zwei oder mehrere Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung ableiten und daß die Haftfestigkeit der Fluorpolymerschicht gemessen in Anlehnung an DIN 53 530 mindestens 10 daN/5 cm beträgt.

15. Mit Fluorpolymeren beschichtetes Garn aus synthetischen Fasern oder Filamenten, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die unmittelbar an die Faseroberfläche angrenzende Fluorpolymerenschicht einen oder mehrere haftvermittelnde Bestandteile aufweist, die sich von einer mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung ableiten und daß die Fluorpolymerenbeschichtung eine solche Haftfestigkeit aufweist, daß durch mechanische Beanspruchung wie sie bei der Weiterverarbeitung der Fäden auftreten, kein Ablösen der Fluorpolymerenbeschichtung verursacht wird.

16. Mit Fluorpolymeren gebondetes Nähgarn, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die unmittelbar an die Faseroberfläche angrenzende Fluorpolymerenschicht einen oder mehrere haftvermittelnde Bestandteile aufweist, die sich von einer mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden organischen Verbindung ableiten und daß die Fluorpolymerenbeschichtung eine solche Haftfestigkeit aufweist, daß durch mechanische Beanspruchungen wie sie beim Nähvorgang auftreten, kein Ablösen der Fluorpolymerenbeschichtung verursacht wird.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3803226 A1

⑳ Aktenzeichen: P 38 03 226.0
㉔ Anmeldetag: 4. 2. 88
㉕ Offenlegungstag: 17. 8. 89

㉙ Int. Cl. 4:
C08L 27/12

C 08 G 18/62
C 08 G 18/76
C 08 G 18/79
D 06 N 3/04
D 06 M 15/256
// (C08L 27/12, 27:18,
27:20, 27:16)

Behördeneigentlich

DE 3803226 A1

㉚ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉛ Erfinder:
Jahn, Bernhard, 8933 Obermeitingen, DE

㉞ Mittel zur Beschichtung mit Fluorpolymeren

DE 3803226 A1